

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192749

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C22B 34/22
B09B 3/00
B09B 5/00
C22B 1/00
C22B 3/44
C22B 3/20
C22B 7/02
C22B 23/00

(21)Application number : 11-373273

(71)Applicant : TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : ISOMURA HIROTAKE

NOZAKI KENJI

PUUPAKKI MERANI

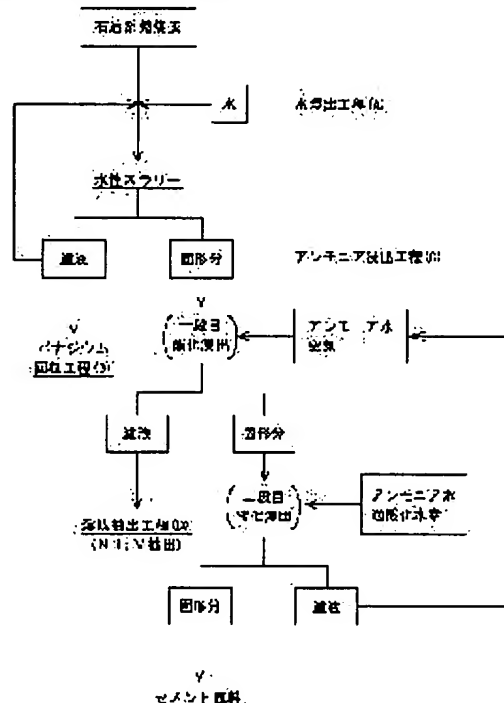
MIURA KEIICHI

(54) METHOD FOR TREATING PETROLEUM-BASE COMBUSTION ASH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treatment method having an excellent leaching effect of vanadium and nickel relating to petroleum-base combustion ash.

SOLUTION: The method for treating the petroleum-base combustion ash enhances a leaching effect by adding ammonia to an aqueous slurry of combustion ash, etc., to make the combustion ash, etc., neutral or acidic in leaching metal containing vanadium, etc., from the petroleum base combustion ash and subjecting the slurry to two stages of oxidation treatments in leaching this ammonia and lessens the burden of the treatment stage and enhances the treatment efficiency thereof by executing water leaching and ammonia leaching respectively by circulation treatments.



LEGAL STATUS

... Page Blank (uspto)

[Date of request for examination] 23.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192749

(P2001-192749A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 2 B 34/22		C 2 2 B 34/22	4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00		1/00	6 0 1 4 K 0 0 1
	5/00	7/02	B
C 2 2 B 1/00	Z A B	B 0 9 B 3/00	3 0 4 G
3/44	6 0 1	5/00	Z A B N
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-373273

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(71) 出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都千代田区西神田三丁目8番1号

(72) 発明者 磯村 弘隆

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社佐倉研究所内

(72) 発明者 野崎 賢二

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社佐倉研究所内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

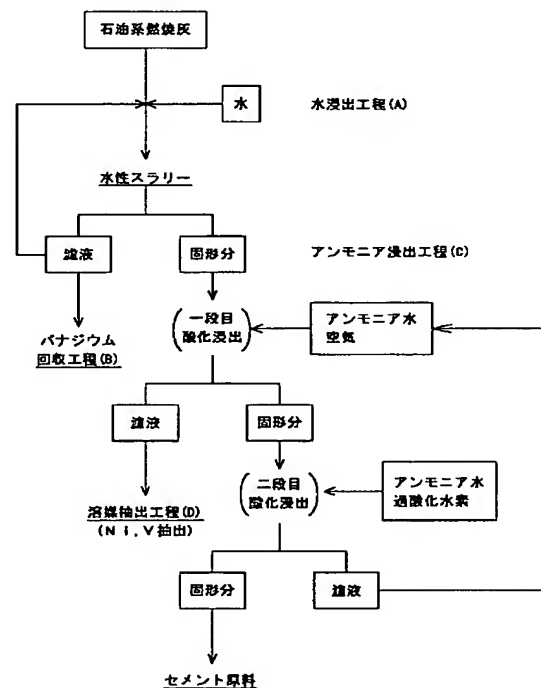
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石油系燃焼灰の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 石油系燃焼灰について、バナジウムやニッケルの浸出効果に優れた処理方法を提供する。

【解決手段】 石油系燃焼灰からバナジウムなどの含有金属を浸出させる際に、燃焼灰等の水性スラリーにアンモニアを添加して中性ないしアルカリ性とし、このアンモニア浸出の際に二段階の酸化処理を行うことによって浸出効果を高め、また、水浸出およびアンモニア浸出をおのおの循環処理することによって処理工程の負担を軽減してその処理効率を高めた石油系燃焼灰の処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程と、この固形分にアンモニアを加えて中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程とを有する処理方法において、水浸出の際に水性スラリーを濾過し、固形分をアンモニア浸出工程に送る一方、濾液を水浸出工程に循環して再使用することにより濾液中のバナジウム濃度を高めることを特徴とする石油系燃焼灰の処理方法。

【請求項2】 水性スラリーの濾液のニッケル濃度が100ppm以下およびマグネシウム濃度が3000ppm以下となる範囲で、水性スラリーの濾液を水浸出に循環して再使用する請求項1の処理方法。

【請求項3】 石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程と、この固形分にアンモニアを加えて液性を中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程とを有する処理方法において、アンモニア浸出の際、一段目の空気酸化の後に固液分離し、その固形分に過酸化水素を添加して二段目の酸化処理を行い、その濾液を空気酸化工程に循環することを特徴とする石油系燃焼灰の処理方法。

【請求項4】 アンモニア浸出液をpH7～9に調整して空気酸化と過酸化水素による酸化を行い、空気酸化を酸化還元電位100～150mVで終了し、過酸化水素による酸化を酸化還元電位150mV以上で終了する請求項3に記載する処理方法。

【請求項5】 石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程、水性スラリーの濾液を強酸性に調整して加熱下でバナジウム化合物を析出させ、これを濾別回収するバナジウム回収工程、上記水性スラリーの固形分にアンモニア水を加えて中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程、アンモニア浸出濾液にバナジウム抽出溶媒を加えてバナジウムを抽出する工程および/または上記浸出濾液にニッケル抽出溶媒を加えてニッケルを抽出する工程を有する処理方法において、(i)水浸出工程の水性スラリーを濾過し、この濾液を水浸出に循環して再使用することによりバナジウム濃度を高めた後にバナジウム回収工程に送ってバナジウムを回収し、一方、(ii)上記水性スラリーの固形分をアンモニア浸出工程に送り、空気酸化後に固液分離し、その固形分に過酸化水素を添加して更に酸化処理した後に、その濾液を空気酸化工程に循環し、(iii)この空気酸化後の浸出濾液をバナジウムおよび/またはニッケルの溶媒抽出工程に送ってバナジウムおよび/またはニッケルを回収することを特徴とする処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石油系燃焼灰からバナジウムやニッケルなどの有価金属を分離回収する方法において、燃焼灰の水浸出やアンモニア浸出を効果的に行う処理方法に関し、さらには浸出工程から引き続くバナジウムやニッケルの抽出工程においてその抽出効果を高める処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】火力発電所や各種工業プラントのボイラ等は重油や石油コークス等の重質油系燃料を用いるものが多く、現在、多量の燃焼灰が排出されている。これらの大部分は埋め立て処分されているが、この燃焼灰にはバナジウム等の有価金属が含有されており、環境汚染の防止および再資源化の観点から、その有効利用が求められている。

【0003】このような重油灰から有価金属を回収する方法が従来知られている。例えば、特開昭60-46930号には、石油系燃料の燃焼灰スラリーに硫酸を加えて灰中の有価金属を浸出させた後に、液性をアルカリ性に転化して酸化剤を加え、鉄分を沈殿させた後に、液性を再び強酸性として液中のバナジウムを五酸化バナジウムとして沈殿させ、これを分離回収する方法が記載されている。また、特公平4-61709号には、上記方法において鉄分を除去した後の濾液を冷却してバナジウムのアンモニウム化合物を沈殿させて分離し、その濾液に硫酸を添加して硫酸ニッケルアンモニウムを析出させる方法が提案されている。さらに、特公平5-13718号にはバナジウムのアンモニウム化合物を沈殿分離した後に、残渣からアンモニアを分離し、残留するニッケルスラッジと石膏とをおのおの分離する方法が記載されている。

【0004】上記処理方法は何れも、重油灰スラリーに硫酸を添加して液性をpH3以下に調整し、液温を40～70℃に加熱して、灰中に含まれるバナジウムやニッケルなどの有価金属を酸性浸出させる方法である。このように上記方法は何れも強酸性下での加熱を行うために浸出槽などの腐蝕が激しい問題がある。また、硫酸浸出を行った後に、液性をアルカリ性に転化して酸化剤を添加し、その後に再び酸性にするなど液性の調整が煩雑である。

【0005】

【発明の解決課題】本発明は、重質油などの石油系燃焼灰の処理方法について、従来の処理方法における上記問題を解決したものであり、バナジウム等の浸出効果が良く、しかも設備の腐食が少ない経済的な処理方法を提供すると共に、そのアルカリ浸出から得た固形分をセメント原料に利用できる処理方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決する手段】本発明は、石油系燃焼灰からバナジウムなどの含有金属を浸出させる際に、燃焼灰等の水性スラリーを濾過した固形分にアンモニアを添加して

中性ないしアルカリ性とし、このアンモニア浸出の際に二段階の酸化処理を行うことによって浸出効果を高め、また、水浸出およびアンモニア浸出をおのおの循環処理することによって処理工程の負担を軽減してその処理効率を高めたものである。

【0007】すなわち、本発明の第一の処理方法は、石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程と、この固形分にアンモニアを加えて中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程とを有する処理方法において、水浸出の際に水性スラリーを濾過し、固形分をアンモニア浸出工程に送る一方、濾液を水浸出工程に循環して再使用することにより濾液中のバナジウム濃度を高めることを特徴とする石油系燃焼灰の処理方法である。

【0008】上記処理方法においては、好ましくは、水性スラリーの濾液のニッケル濃度が100ppm以下およびマグネシウム濃度が3000ppm以下となる範囲で、水性スラリーの濾液を水浸出に循環して再使用するのが良い。

【0009】また、本発明の第二の処理方法は、石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程と、この固形分にアンモニアを加えて液性を中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程とを有する処理方法において、アンモニア浸出の際、一段目の空気酸化の後に固液分離し、その固形分に過酸化水素を添加して二段目の酸化処理を行い、その濾液を空気酸化工程に循環することを特徴とする石油系燃焼灰の処理方法である。

【0010】上記処理方法において、好ましくは、アンモニア浸出液をpH7～9に調整して空気酸化と過酸化水素による酸化を行い、空気酸化を酸化還元電位100～150mVで終了し、過酸化水素による酸化を酸化還元電位150mV以上で終了するのが良い。

【0011】さらに本発明の第三の処理方法は、石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程、水性スラリーの濾液を強酸性に調整して加熱下でバナジウム化合物を析出させ、これを濾別回収するバナジウム回収工程、上記水性スラリーの固形分にアンモニア水を加えて中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程、アンモニア浸出濾液にバナジウム抽出溶媒を加えてバナジウムを抽出する工程および/または上記浸出濾液にニッケル抽出溶媒を加えてニッケルを抽出する工程を有する処理方法において、(i)水浸出工程の水性スラリーを濾過し、この濾液を水浸出に循環して再使用することによりバナジウム濃度を高めた後にバナジウム回収工程に送ってバナジウムを回収し、一方、(ii)上記水性スラリーの固形分をアンモニア浸出工程に送り、空気酸

化後に固液分離し、その固形分に過酸化水素を添加して更に酸化処理した後に、その濾液を空気酸化工程に循環し、(iii)この空気酸化後の浸出濾液をバナジウムおよび/またはニッケルの溶媒抽出工程に送ってバナジウムおよび/またはニッケルを回収することを特徴とする処理方法である。

【0012】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施態様に基づいて詳細に説明する。本発明の処理方法の概略を図1に示す。図示するように、本発明は石油系燃焼灰からバナジウムやニッケルなどを回収し、さらにはその残渣をセメント原料として利用することができる処理方法に関する。本発明に係る第一の処理方法はその水浸出工程に関し、第二の処理方法はアンモニア浸出工程に関し、第三の処理方法は水浸出工程、アンモニア浸出工程および溶媒抽出工程を含む全体の処理系に関する。

【0013】なお、本発明の処理対象である石油系燃焼灰とは、タール質燃料、アスファルト、およびこれらをエマルジョン化したもの、重油、石油コークス、石油ピッチ等の石油系燃料を燃焼した際に生じる塵灰である。具体的は、発電所や各種工業プラントのボイラー等から排出される集塵灰等である。因みに、通常、燃焼灰には未燃カーボンが含まれているがこれは除去して処理するのが好ましい。未燃カーボンは燃焼灰のスラリーを攪拌して静置すると液面に浮遊し、これを掻き取りあるいは流し出すことにより容易に除去することができる。

【0014】図示する本発明の処理方法は、石油系燃焼灰またはその処理物を水性スラリーにする水浸出工程(A)、水性スラリーの濾液を強酸性に調整して加熱下でバナジウム化合物を析出させ、これを濾別回収するバナジウム回収工程(B)、上記水性スラリーの固形分にアンモニア水を加えて中性ないしアルカリ性に調整した後に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させるアンモニア浸出工程(C)、アンモニア浸出濾液にバナジウム抽出溶媒を加えてバナジウムを抽出する工程および/または上記浸出濾液にニッケル抽出溶媒を加えてニッケルを抽出する工程(D)を有している。以下、各工程について説明する。

【0015】(A)水浸出工程

石油系燃焼灰に水や硫酸を加えて水性スラリーにし、液中にバナジウム等を浸出させる。この水性スラリーを固液分離し、その濾液をバナジウム回収工程に送る。本発明の第一の処理方法は、この水浸出工程において、水性スラリーを濾過して固形分をアンモニア浸出工程に送る一方、濾液を水浸出工程に循環して再使用することにより濾液中のバナジウム濃度を高める方法である。濾液中のバナジウム濃度を高めることによってその回収率が向上する。

【0016】濾液を水浸出工程に循環する基準は、水性スラリーから固液分離された濾液中のニッケル濃度が1

00ppm以下およびマグネシウム濃度が3000ppm以下となる範囲内である。マグネシウム濃度がこれより高くなると硫酸マグネシウムアンモニウム等の影響によりマグネシウムが析出するので好ましくない。また、この濾液はバナジウム回収工程に送られるので、ニッケル濃度が上記範囲を超えると溶媒抽出工程で回収されるニッケル量が減少する。

【0017】(B)バナジウム回収工程

水浸出工程の上記濾液にアンモニアを加えてpH2~4に調整し、好ましくは80~90℃に加熱することにより酸化バナジウムを析出させる。なお、この酸化バナジウムを回収して炭酸ナトリウムや塩素酸ナトリウムを加え、液性を弱酸性に調整して酸化バナジウムを溶解し、液中の未溶解物を濾別した後に、この濾液にアンモニアないしアンモニア塩を加え、この濾液を75~85℃程度に加熱してバナジン酸アンモニウムを再び沈殿させることにより、不純物の少ないバナジウム化合物を回収することができる。

【0018】(C)アンモニア浸出工程

本発明の第二の処理方法は上記水浸出工程後のアンモニア浸出工程に関する。石油系燃焼灰の水性スラリーまたは水性スラリーを固液分離した固形分に、アンモニアと水を加えて中性ないしアルカリ性に調整しながら空気酸化を行うと共に酸化剤を添加して含有金属を液中に浸出させる。この固形分にはニッケルが含まれ、また水浸出で分離できなかったバナジウムが含まれている。これをアンモニア浸出によって液中に溶出させる。石油系燃焼灰には多量の硫黄分が含まれているので、これを水性スラリーにすると硫黄分が溶出して酸性の溶液となるが、アンモニアを加えてスラリーを中性~アルカリ性に調整する。具体的には、例えば、上記スラリーにアンモニア水を添加してスラリーのpHを7~9に調整する。アンモニアの添加は常温下でよく加熱する必要はない。

【0019】本発明に係る第二の処理方法は、このアンモニア浸出において二段階の酸化処理を行う。すなわち、アンモニアを添加して中性ないしアルカリ性に調整したスラリーに先ず空気を導入して攪拌し、スラリーに含まれるニッケルやバナジウム等を酸化する。この一段目の空気酸化の後にスラリーを固液分離し、その固形分に必要に応じてアンモニアを再度添加して液性を中性~アルカリ性に調整し、これに過酸化水素を添加して二段目の酸化処理を行う。過酸化水素を添加したときには必要に応じてスラリーを攪拌すると良い。

【0020】上記酸化処理において、好ましくは、アンモニア浸出スラリーの液性をpH7~9に調整して空気酸化と過酸化水素による酸化を行い、スラリーの酸化還元電位が100~150mVになる範囲で空気酸化で終了し、次いで過酸化水素を添加して酸化処理を行い、スラリーの酸化還元電位が150mV以上になるようにその添加量を調整する。空気酸化のみでは液の酸化還元電位が

短時間で150mV以上になるのは難しいので、この範囲まで空気酸化を行い、その次に、スラリーの酸化還元電位が150mV以上になるまで過酸化水素を加えて酸化する。

【0021】二段階の酸化処理を行うことにより、スラリーに含まれる酸化し易い状態の金属分が最初の空気酸化によって液中に浸出する。この空気酸化では浸出せずに固形分に残留している金属分を次の過酸化水素の酸化処理によって液中に浸出させる。なお、最初に空気酸化を行うので過酸化水素による酸化処理の負担が軽減される。二段目の過酸化水素による酸化処理の後に固液分離を行い、その濾液の全量を一段目の空気酸化に循環する。この濾液の全量を空気酸化に返送することにより、アンモニア浸出工程全体の液量を増加せずに浸出効果を高めることができる。一方、過酸化水素による酸化処理後の固形分には未燃カーボン、シリカ、アルミナ等が含まれており、これをセメント原料として利用することができる。

【0022】このような酸化処理を併用したアンモニア浸出によって、水浸出では溶出しなかった焼却灰中のニッケルおよびバナジウムが溶出し、その浸出効果が格段に向上する。具体的には、酸化処理を行わないアンモニア浸出の場合にはバナジウムの浸出率は30~40%であるが、酸化処理を併用したアンモニア浸出ではバナジウムの浸出率は90%以上に大幅に向上する。これはバナジウムの価数が多くなりアルカリ性下でイオン化し易い形態に転換するためと思われる。またニッケルの浸出率は、スラリーが酸性(pH3~5程度)のときには20~30%台であるが、中性~アルカリ性(pH7~9)では約70~100%に達し、格段に浸出率が向上する。

【0023】なお、以上の酸化処理を併用したアンモニア浸出は加熱下で行う必要はなく、常温下で良い。従来の処理方法(特公平04-61709号)では、スラリーに加熱下でアンモニアと酸化剤を添加して金属を酸化することが知られているが、この酸化処理は金属分の析出を促すためであり、これを40℃以下に冷却してバナジウム化合物を析出させている。一方、本発明のアンモニア浸出処理では、常温下でバナジウムやニッケルは液中に溶解しており析出しない。本発明の処理方法ではアンモニア浸出工程で液中に浸出させたバナジウムやニッケルをそのまま液中に溶解した状態とし、これを溶媒抽出によって回収する。

【0024】(D)溶媒抽出工程

(イ)ニッケル抽出

アンモニア浸出工程の空気酸化後の固液分離で得た濾液にニッケル抽出溶媒を加えて混合し、溶媒中にニッケルを抽出する。このニッケルイオンを含む有機溶液を浸出濾液と分離してニッケル析出工程に導く。一方、浸出濾液にはニッケルと共に浸出したバナジウム等が含まれているのでバナジウム抽出工程に導いて処理する。ニッケル

ルの抽出溶媒としては、キレート剤(2-Hydroxy-5-Nonyl acetophenone-Oxime)をケロシンで10vol%に希釈したものなどを用いることができる。抽出操作は、例えば、浸出液に対してこの溶媒を1:1の液量で混合し、液性を中性付近(pH:8前後)に保って行う。なお、一般にニッケル抽出溶媒として用いられている他の溶液を用いても良い。このニッケル抽出処理はバナジウム抽出処理の後に行っても良い。

【0025】ニッケルイオンを含む有機溶液を浸出濾液と分離し、これに硫酸液を加えて硫酸液中にニッケルを逆抽出する。ニッケルは硫酸ニッケルに転じて溶解する。これを加熱して水分を蒸発させ濃縮して回収する。あるいは硫酸ニッケルの溶解度以下に冷却して析出させて回収する。ニッケルが逆抽出された有機相は上記硫酸液から分離してニッケル抽出工程に循環し、再利用することができる。

【0026】(d)バナジウム抽出

上記アンモニア浸出工程の濾液、あるいは上記ニッケル抽出工程で有機溶媒相と分離した浸出液(水相)にバナジウム抽出溶媒を加えて混合し、溶媒中にバナジウムを抽出する。抽出手段としてはミキサセトラ等を利用すると良い。バナジウムの抽出溶媒としては、キレート剤(Tricaprylyl Methyl Ammonium Chloride)をケロシンで5vol%に希釈したものなどを用いることができる。抽出操作は、例えば、浸出液に対してこの溶媒を1:1の液量で混合し、液性を中性(pH=7.5程度)に保って行う。なお、一般にバナジウム抽出溶媒として用いられている他の溶液を用いても良い。

【0027】バナジウムイオンを含む有機溶媒を浸出濾液と分離し、これに逆抽出液(水相)を加えてバナジウムを水相に移行させる。逆抽出液としては、塩化アンモニウムとアンモニア水の混合液(NH₄Cl:80%、NH₄OH:30%)等を用いることができる。逆抽出液と分離した有機溶媒はバナジウム抽出工程に循環して再利用することができる。この逆抽出液からバナジウム化合物(バナジン酸アンモニウム等)を析出させ、これを固液分離して回収する。なお、バナジウム化合物を析出させる際には、アンモニア等を加えて溶液のpHを9前後に調整し、液温を75℃前後に加熱すると良い。バナジウムを分離した濾液はマグネシウムを含むものはその回収工程に導く。

【0028】以上の溶媒抽出工程において、バナジウム抽出液として用いられるメチルアンモニウム系キレート液は中性(約pH7.5)で作用し、また、ニッケル抽出液として用いられるアセトフェノン系キレート液は中性付近(約pH8)で作用するので、これらを用いれば浸出濾液の液性を大幅に調整せずにバナジウムやニッケルの抽出を行うことができる。

【0029】(E)その他

アンモニア浸出工程において、ニッケルやバナジウムと共にマグネシウムや硫酸が浸出されている場合には、ニッケル抽出工程で分離した濾液からマグネシウムおよび石膏を回収することができる。回収方法の一例としては、ニッケル抽出工程で分離された浸出濾液に酸化カルシウム(生石灰)や消石灰、またはこれらの混合スラリーを加え、常温のままpH9~10前後に調整することにより石膏を析出させる。これを濾過分離して回収する。あるいは、この濾液に石灰または水酸化ナトリウムを加え、pH10~12前後に調整し、沈殿した水酸化マグネシウムを回収する。あるいはこの濾液を濃縮して水酸化マグネシウムのスラリーとしても良い。なお、水酸化マグネシウムを分離した液部はアンモニア浸出工程に循環して再利用すると良い。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に示す。なお、%は特に示さない限り重量(質量)%である。

【0031】実施例1

重油をボイラーで燃焼した際に電気集塵機で捕集したEP灰(V:2.25%、Ni:0.5%含有)8kgに水8kgを加えてスラリーとし、これを濾過し、その濾液をスラリーに再度加えて濾過した。表1に示す条件下で、濾液の循環を繰り返した後にこのスラリーを固液分離し、その濾液に硫酸を加えてpH2~4とし、85℃に加熱してバナジン酸アンモニウムの析出物を得た。濾液の循環回数(バナジウム濃度)に対する析出物量を水浸出条件と共に表1に示した。この結果、濾液の循環回数(濾過回数)が多く、バナジウム濃度が高いほど析出量が増加することが確認された。

【0032】

【表1】

濾過回数	初回	2回目	3回目
固形分量 (g)	5428	5831	6011
濾液量 (g)	10317	10013	9875
濾液中のV濃度(ppm)	20960	24815	27012
循環量 (g)	0	5000	5000
V化合物析出量 (g)	488	585	643

【0033】実施例2

実施例1と同様のEP灰8kgと水8kgの混合スラリーを濾過し、その固形分にアンモニア水(濃度20g/l)と水を加えて固体濃度を25%にしてpHを調整すると共に空

気を導入して酸化処理を行い、これを固液分離した固形分にさらにアンモニア水(濃度20g/l)を加えてpHを調整すると共に過酸化水素を加えて混合した。なお、この酸化処理の際に2時間攪拌した。この過酸化水素による

酸化処理後、固液分離した濾液の全量を空気酸化工程に返送してそのスラリーに加えることにより、バナジウムとニッケルを液中に浸出させた。この結果を処理条件と共に表2に示した。また、本発明の処理条件に外れるものを比較例として表3に示した。なお、浸出率は最初の

灰に対する重量比である。また、過酸化水素の添加率(%)は灰とアンモニア水との合計量に対する重量比である。

【0034】

【表2】

実施例 No.	1	2	3	4
空気酸化処理				
空気量(l/min)	10	10	20	20
pH	8.7	8.7	8.6	8.6
濾液量(g)	12953	12897	13015	13020
固形分量(g)	793	783	757	754
過酸化水素処理				
過酸化水素量(%)	0.1	0.2	0.1	0.2
pH	8.9	8.8	8.8	8.7
濾液(循環)量(g)	2379	2327	2456	2567
固形分(g)	163	112	101	87
Ni 浸出率(%)	93.8	98.7	99.0	99.4
V 浸出率(%)	94.9	100	100	100

【0035】

【表3】

比較例 No.	1	2	3	4	5
空気酸化処理	有	無	有	有	有
空気量(l/min)	10	0	10	10	10
pH	8.7	8.7	酸性	8.8	8.7
濾液量(g)	12725	12513	11795	12639	14975
固形分量(g)	1601	1857	2013	1663	1077
過酸化水素処理	無	有	有	有	無
過酸化水素量(%)	0	0.1	0.1	0.1	0
pH	8.9	8.8	8.8	酸性	—
濾液(循環)量(g)	2213	2057	2321	1875	0
固形分(g)	297	312	412	512	—
Ni 浸出率(%)	83.2	84.1	72.3	61.3	12.3
V 浸出率(%)	88.5	89.2	80.1	73.2	69.1

【0036】実施例3

実施例2(No. 1)の空気酸化後の濾液に、ニッケル抽出溶媒(2-Hydroxy-5-Nonylaceto-phenone-Oximeをケロシンで10vol%に希釈したもの)を等量加え、溶液のpHを8に調整して3分間混合した。このニッケル抽出液を濾液と分離した後に、該抽出液100mlに硫酸液(濃度20wt%)100mlを加え、3分間混合してニッケルを逆抽出し、この硫酸液をさらに新しい抽出液(上記成分)を用いて30回繰り返して濃縮した。この硫酸液を蒸発して硫酸ニッケル粉末1.1gを得た。一方、実施例2(No. 1)の空気酸化後の濾液に、バナジウム抽出溶媒(Tricaprylyl Methyl Ammonium Chlorideをケロシンで5vol%に希釈したもの)を等量加え、溶液のpHを7.5に調整して3分間混合した。このバナジウム抽出液を濾液と分離した後に、該抽出液2.5mlに逆抽出液(塩化アンモニウム

7.5%とアンモニア水2.5%の混合液)2.5mlを混合し、pHを8.5で3分間混合してバナジウムを逆抽出した。この逆抽出液から濾過してメタバナジン酸アンモニウム粉末0.83gを得た。

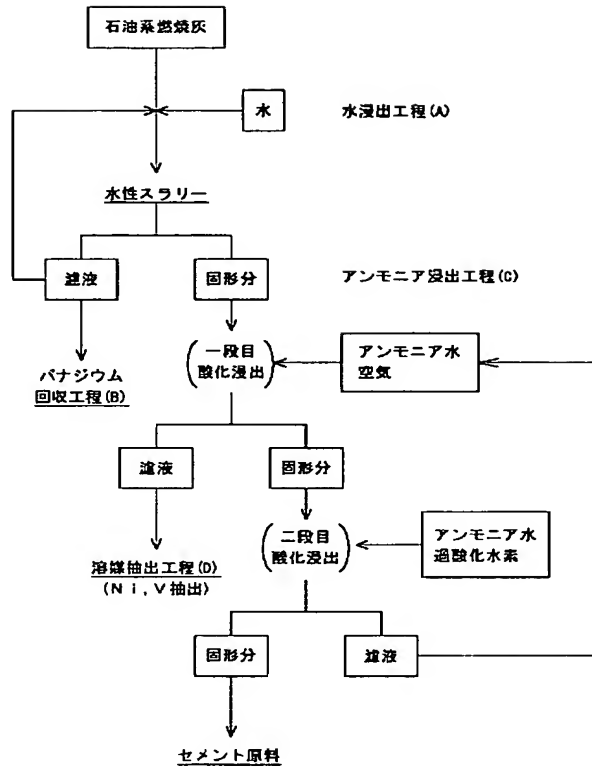
【0037】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、石油系燃焼灰からバナジウムやニッケルを効率よく浸出することができ、しかも操作が簡単であり装置の腐食も少ない。さらに、得られた浸出液は中性ないしアルカリ性であるので、液性を大幅に調整することなく一般に使用されているバナジウム抽出溶媒やニッケル抽出溶媒を使用することができ、かつ抽出効果も良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の処理方法の概略を示す工程図

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 2 2 B	3/20	C 2 2 B	3/00
	7/02		Q
	23/00		H
		23/04	

(72) 発明者	プーパッキ メラニ	F ターム (参考)	4D004 AA36 BA05 CA13 CA34 CA35
	千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋		CA36 CA40 CB05 CB44 CC02
	セメント株式会社佐倉研究所内		CC04 CC06 CC11 DA02 DA03
(72) 発明者	三浦 啓一		DA10 DA20
	千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋	4K001	AA19 AA28 BA14 CA02 DB07
	セメント株式会社佐倉研究所内		DB09 DB23 DB26 JA01 JA03

This Page Blank (uspto)